

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-191824

⑬ Int. Cl. 4

C 08 G 63/60
63/68

識別記号

N P S
1 1 6

庁内整理番号

6904-4 J
6904-4 J

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月9日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全13頁)

⑮ 発明の名称 溶融加工性芳香族コポリエステル

⑯ 特 願 昭63-5733

⑰ 出 願 昭63(1988)1月16日

優先権主張 ⑱ 1987年1月16日 ⑲ イギリス (G B) ⑳ 8700923

㉑ 発 明 者 ウィリアム アラスデア イギリス国, クリーブランド, ギズボロー, ファーンデール
マクドナルド ドライブ 116

㉒ 発 明 者 テイモシー ジョージ イギリス国, チェスター シーエイチ2 1ビーイー, ア
ライアン プトン, プラス ニュートンレーン, ザ ビーチズ 7

㉓ 出 願 人 インベリアル ケミカル イギリス国, ロンドン エスタブリッシュ1ビー3ジェイエ
ル インダストリーズ フ, ミルバンク (番地なし), インベリアル ケミカル
パブリック リミテ
イド カンパニー

㉔ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

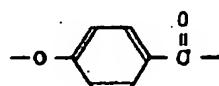
明 細 書

1. 発明の名称

溶融加工性芳香族コポリエステル

2. 特許請求の範囲

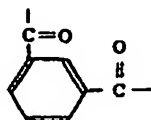
1. 溶融加工性芳香族コポリエステルであって、
次の構造を有する成分 (I)、(II) 及び (III)、



(I)

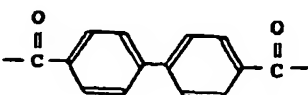
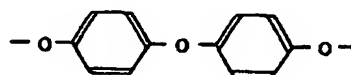
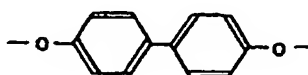
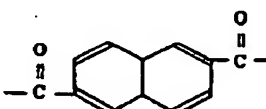
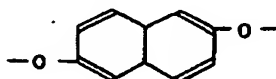
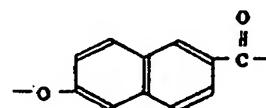


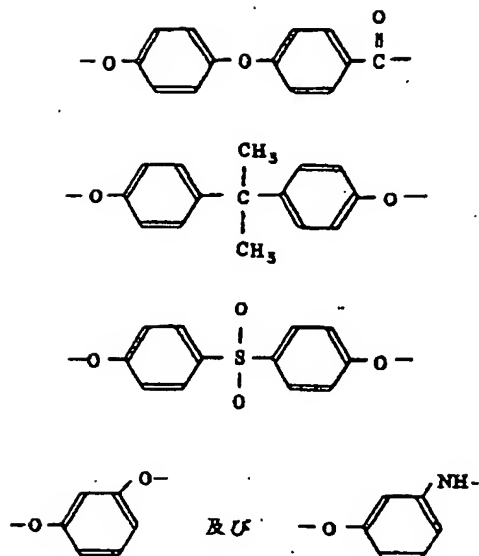
(II)



(III)

並びに、次の構造を有する成分から選択された少
なくとも1種類の成分 (IV)、





を含んで成り、成分(I)が15モル%以上で且つ40モル%未満であり、成分(II)及び(III)の合計が57.5モル%以上で且つ84.75モル%未満であり、成分(II)の数は成分(III)の数と実質的に同じであり、そして成分(IV)が0.25モル%以上で且つ2.5モル%未満である前記コポリエステル。

4 直径及び8mmのダイ長さによりASTM D 1238に従って測定した場合、0.1と10との間にある、請求項1～6のいずれか1項に記載の熔融加工性芳香族コポリエステル。

8. ASTM D 638 に従って測定した引張強さが200MPa以上であり、そしてASTM D 790 に従って測定した曲げ弾性率が11GPa以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載の熔融加工性コポリエステル。

9. 前記コポリエステルが210MPa以上の引張り強さ及び12GPa以上の曲げ弾性率を有する、請求項8に記載の熔融加工性コポリエステル。

10. 前記コポリエステルが、ASTM D 790 に従って測定した曲げ弾性強さ200MPa以上を有する、請求項8又は9に記載の熔融加工性コポリエステル。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、芳香族コポリエステルに関し、特に異方性メルトを形成することができるコポリエス

2. 前記コポリエステルが27モル%以上の成分(I)を含有する、請求項1の熔融加工性芳香族コポリエステル。

3. 成分(IV)の濃度が0.5モル%と2.0モル%との間である、請求項1又は2に記載の熔融加工性コポリエステル。

4. 1ミクロンより⁽ⁱⁱⁱ⁾少なくとも1つの寸法を有する粒子95重量%以上を含む微粒子材料を含有し、微粒子材料の濃度がコポリエステルと粒子材料との合計重量に対して0.05～5重量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の熔融加工性芳香族コポリエステル。

5. 前記コポリエステルが分散重合法により製造されたものである請求項4に記載の熔融加工性芳香族コポリエステル。

6. 前記粒子材料が分散重合法において分散助剤として存在したものである、請求項4又は5に記載の熔融加工性芳香族コポリエステル。

7. 前記ポリマーのメルトフローインデックスが、340℃にて5kg負荷を用いて1.18mmのメ

テルに関する。

〔従来の技術〕

芳香族コポリエステルについて、過去に広範な研究が行われており、より最近においては異方性メルトを形成することができるポリマーを提供することに重点が置かれている。後者はまた熱変性(thermotropic)ポリマー、及び液晶(liquid crystalline)ポリマーとも呼ばれている。このようなポリマーの多くの例が考案されているが、一般にこれらは、諸性質の最も好ましい組み合わせが達成されるべき場合には、有意量の比較的高価な反応体を含有することを必要とする。

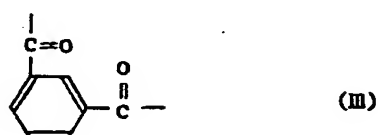
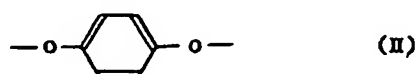
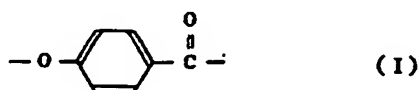
〔発明の解決課題〕

安価なモノマーの使用を最大にするがしかし強さ及び剛性のごとき性質の卓越した組み合わせを有し、他方メルトにおいて良好な加工性を有するコポリエステルがこの発明において考案された。この発明の組成物は完全には液晶性でない組成物を

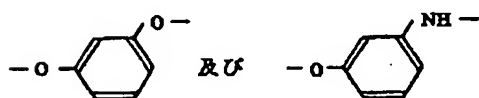
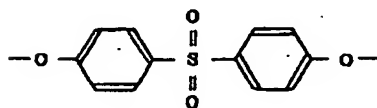
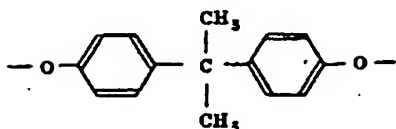
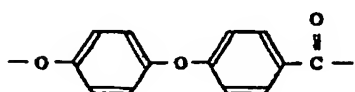
包含する。

〔課題を解決するための手段〕

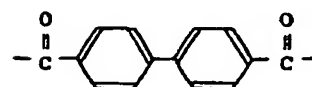
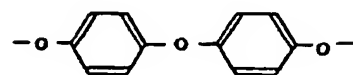
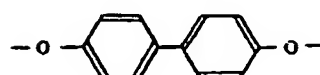
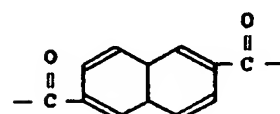
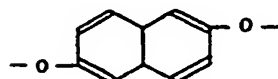
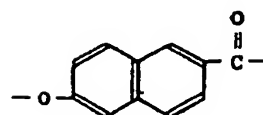
従って、本発明は、次の構造を有する成分 (I)、
(II) 及び (III)、



並びに次の構造を有する成分から選択された少なくとも 1 種類の成分 (IV)、



を含んで成り、成分 (I) の量が 15 モル％以上、好ましくは 20 モル％以上であり、且つ 40 モル％未満であり、成分 (II) 及び (III) の合計量が 57.5 モル％以上であり且つ 84.75 モル％未満であり、成分 (II) の数が成分 (III) の数と実質的に同じであり、そして成分 (IV) の量が 0.25 モル％以上であ



って且つ 2.5 モル％未満である溶融加工性芳香族コポリエステルを提供する。

米国特許 3,637,595 は、4-ヒドロキシ安息香酸、ヘイドロキノン及びイソフタル酸から成る、比較的高い沸点を有する芳香族コポリエステルを開示している。これらのコポリエステルへの第四の共重合性ユニットの導入が次の特許明細書に記載されている。

米国特許 4,370,466 明細書は、合計約 40～70 モル％の成分 (II) 及び (III) 並びに約 2.5～15 モル％の 6-オキシ-2-ナフトイル成分を含有するコポリエステルを記載している。これらの比較的高い強度の 6-オキシ-2-ナフトイル成分は、40 モル％以上の 4-オキシベンゾイルユニット、好ましくは 60～70 モル％のそのようなユニットを含有するポリマーの熱安定性を改良するために添加される。

ヨーロッパ特許出願公開 1,021,60 は、20～70 モル％の 4-オキシベンゾイルユニット、7.5～38.5 モル％のジオキシアリール成分、

7.5～38.5モル量のジカルボキシアリアル成分及び3～15モル量の6-オキシ-2-ナフトイルユニットを含有するコポリエステルを記載している。後者の成分は、他の三成分のみから成るコポリエステルと比較してコポリエステルの熔融温度を低下せしめるために定められた濃度で与えられる。EP102,180の好ましい組成物はジカルボキシアリアル成分をイソフタル酸とテレフタル酸との混合物の形で、イソフタル酸成分4～9対テレフタル酸成分6～1のモル比で含有する。他の好ましい具体例は、4,4'-ジオキシビフェニル成分(ジオキシアリアル成分)と組み合わせられたテレフタル酸のみであるジカルボキシアリアル成分を含有する。

米国特許4,377,681明細書は、10～40モル量の4-オキシベンゾイル基、イソフタル酸成分、並びにヘイドロキノン及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来するジオキシアリアル基の混合物から成り、ヘイドロキノン由来のユニットがジオキシアリアル基

する能力の低下の犠牲に於いてのみ得られる。5モル量の2,6-オキシナフトイル成分を含有する組成物は、2.5モル量未満の2,6-オキシナフトイル成分を含有し、上昇した温度において剛性の良好な維持を有する材料に特異的な結晶性を欠く。

27モル量未満の成分(I)を含有するこの発明の組成物は一般に二相(biphasic)メルトを示し、この場合ポリマーメルトは等方性形及び異方性形の両方において存在する。

この発明のコポリエステルは、メルト状ポリエステルを製造するために知られている常用の重合技法により製造することができる。これらは一般に、ポリマー中に特定された成分を与えるために適当な反応体の維持された混合物を溶媒のもとで加熱し、そして所望の分子量が達成されるまで揮発性の縮合副生成物を除去しながら加熱を続けることを含む。ポリマーに最適の機械的性質を付与するために要求される分子量において、メルトは攪拌が困難となるほど粘稠となり、そして攪拌され

の合計の82～95モル量であるコポリエステルを試験している。

本発明のコポリエステル組成物は、低レベルの成分(IV)が存在するが成分(I)、(II)及び(III)から実質上成るコポリエステルと比較して、顕著に改良された加工性を示す。成分(IV)の好ましいレベルは0.5～2.0モル量である。さらに、このような組成物が27モル量以上の成分(I)を含有する場合、その組成物は十分に液晶性のメルトを示す。さらに、40モル量より多くの4-オキシベンゾイルユニットを含有する組成物と比較して、本発明の組成物は、2.5モル量までのランダム化ユニット(成分IV)、すなわちポリマーの結晶化能力を低下せしめると考えられるユニットを含有していても、上昇した温度において剛性の良好な保持を示す。増強された性質のこの全体的バランスは最少量のより高価な成分を用いて達成される。

2.5モル量より多くの成分(IV)を含有する組成物はまた低下した融点及び改良された加工性を有するが、これは上昇した温度における剛性を維持

た容器からのメルトの排出が問題となるであろう。

好ましい方法においては、困難なく高分子量材料が製造されそして機械的性質が最適化されることを可能にする分散重合法を提供することにより、前記の問題点は実質的に緩和される。この方法は同時係属中の特許出願の対象である。この方法は、1又は複数のモノマーを該モノマーから形成されたポリマーがその中に溶解しない不活性有機液体媒体中で重合せしめたことから成り、1又は複数のモノマーを微粒子材料の存在下で有機液体中に分散せしめ(この微粒子材料は、前記有機液体媒体に不溶性の無機部分と、好ましくは共有結合又はイオン結合によりこれと結合された、前記有機液体中に可溶性の炭素原子数8個以上の炭化水素鎖を含んで成る)、そして該混合物を加熱して前記1又は複数のモノマーを所望の程度に重合せしめることを含んで成る。

重合法において分散助剤として効果的であるように、粒子材料は微粒子の状態にあるべきである。少なくとも95重量%の粒子材料が1ミクロン未

滴の、そして好ましくは0.1ミクロン未満の少なくとも1つの寸法を有すべきである。

このような微粒子材料の使用は、重合が完了するまで重合材料を非凝集粒子の形で不活性有機液体媒体中に維持するために効果的であることが見出された。得られる粒子状生成物は有機媒体から容易に分離することができ、そして高分子量の生成物として得ることができる。この発明の好ましい生成物は、340℃にて5.0kgの負荷を用いて、1.18mmのダイ直径及び8mmのダイ長さにより、ASTM D 1238に従って測定されたメルトフローインデックスが10未満であるが0.1より大、好ましくは0.2～5の範囲、そしてさらに好ましくは0.25～3.0の範囲にある場合に相当する。

この発明のポリマーは、それらが、分散安定剤として微粒子材料を用いる分散法において重合された場合、極めて良好なレベルの機械的性質を有する。

微粒子材料は好ましくは無機部分を有し、この部分に親有機(organophilic)鎖が共有結合又は

性層鉱物は“Bentone 34”及び“Clayton 40”(いずれもジメチルジ-n-オクタデシルアンモニウム交換ペントナイトである)の商品名のもとに市販されており、それぞれNL Chemicals社及びEEC International社から入手することができ、そして親有機性ヘクトライト(hectorite)である“Bentone 38”はNL Chemicals社から入手することができる。

分散安定剤は、親有機鎖が共有結合又はイオン結合を介してコア一部分に会合している前形成された添加剤の形態であることが好ましいが、微粒子無機材料が、鎖当り少なくとも1個の反応性官能基を有する有機ポリマー鎖材料と組合わせて使用されるような2成分系を用いて高温において分散安定性を達成することが可能である。ポリマーの反応性基が微粒子無機材料の表面上の対応する反応性官能基と、共有結合又はイオン結合を介して会合し又は反応することが好ましい。微粒子無機材料はそれに親有機性を付与するためにそれ自体処理されているのが好ましい。例えば、疎水性

イオン結合により結合している。特に効果的な材料は天然層鉱物(layer mineral)に由来する。好ましい層鉱物は、該層鉱物の層内並びに表面及び縁上に存在する陽イオンから生ずる有意な層電荷を有するものである。これらの陽イオンは、陽イオン交換によって親有機鎖が層鉱物上にグラフトされることを可能にする交換能力を生じさせる。この交換は典型的には、親有機性を与えるのに十分な鎖長の第二又は第三級アミンを用いて達成される。一般に炭素原子数8個以上の鎖長が必要とされるが、層鉱物の交換能力が低い場合にはさらに長い鎖長が必要であろう。

親有機修飾が可能な適切な層鉱物には雲母類、バーミキュライト(vermiculite)類、スメクタイト(smectite)類、及びモンモリロナイト(montmorillonite)類が含まれる。高交換容量を有するスメクタイト及びモンモリロナイトが特に適当である。親有機性を与えるためのバーミキュライト性層材料の修飾は英国特許第1,076,786明細書中に記載されている。このクラスの親有機

を付与するためにメチル化されたヒュームトシリカ(fumed silica)を、官能基を含有するポリマーと組合わせて使用することができる。英国特許第932,753に開示されている方法に従って製造された疎水性シリカが特に有用である。

官能基を担持するポリマーは500以上、そして好ましくは2000以上の分子量のポリマー鎖を有すべきであり、この鎖は少なくとも重合の条件下で不活性有機液体媒体に可溶性である。官能基及び対応する官能基はカルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基及びスルホン酸基から選択することができる。例えば、ポリマー分散基中のカルボキシル基は対応するヒドロキシル基と反応することができる。対応するヒドロキシル基は反応体の1つ又は反応体の部分重合生成物により与えられることができ、あるいはそれは疎水性材料の表面に存在することができる。ポリマー分散材料は、使用される重合条件下で効果的であり続けるために十分な熱安定性及び化学安定性を有すべきである。

英国特許第1,095,931、第1,095,932、第1,373,531、第1,403,794、及び第1,419,199中に記載されているタイプの特別に設計されたブロック及びグラフトコポリマー両親油性安定剤を官能基を担持するポリマーとして使用することができるが、コスト及び便利さの理由により、より単純なランダムコポリマーを用いるのが好ましい。これらのランダムコポリマーが、無機材料の存在下で、生成するポリマー材料の安定化に寄与する機構は明らかでないが、これらは、少なくとも部分的には、ランダムコポリマー中の反応性基が反応体又は反応体の部分重合生成物の少なくとも1つ中の対応する反応性基との反応に入る際に形成される安定剤のための前駆体として機能する可能性がある。これに加えて、又はこれに代って、ランダムコポリマーの反応性基は有機材料中の対応する基と反応する可能性がある。無機材料はそれ自体化学反応により重合材料の粒子に付着する可能性がある。これらの化学反応の可能性に加えて、反応性基を有するポリマー安定剤

無水物から選択されたユニット1~25重量部、好ましくは2~10重量部を含有するランダムコポリマー（官能基は少なくとも部分的に中和されていてもよい）である。

安定化系における不溶性成分の微細化の程度は無機材料の由来に大きく依存するであろう。粒子材料の表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、そしてさらに好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。ヒュームツリカのごとき材料の場合、表面積は $300\text{ m}^2/\text{g}$ と大きい場合があり、そして一般に $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。粒子表面積を求めるためには標準的方法、例えばBETガス吸着法(S. Brunauer, P.H. Emmett及びE. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, 1938)、そして好ましくは溶液からの吸着法、例えば色素吸着(Pan Thi Harg, G.W. Brindley, Clays and Clay Minerals 18, 203, 1970)を用いることができる。ノルト形態での異方性ノルト形成ポリマー内で利用可能な粒子材料の表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ ポリマーであること、及びこの表面

及び/又は無機材料が、重合材料の粒子上に物理的に吸着することによって安定剤として機能する可能性がある。

無機材料と組合わせて使用されるポリマー安定剤は、重合中に遭遇するであろう適切な温度条件に耐えることができなければならない。これは 250°C 又は 300°C を越えるであろう。エチレン性不飽和カルボキシル含有モノマーとオレフィンとのコポリマーのごとき材料が 250°C を越える温度において驚くほど有効であるが、これらの予想される熱安定性の観点から、一層高い熱安定性を有するポリマーが好ましい。官能基を含有し、そしてスチレン、置換スチレン、アルキルメタクリレート及びアクリレートから選択されたモノマー由来のユニットを高い比率で有するランダムポリマーが特に有用である。すなわち、好ましい安定剤の例は、スチレン、置換スチレン、アルキルメタクリレート及びアクリレートから選択されたモノマーに由来するユニット50重量部以上と、エチレン性不飽和カルボン酸又はカルボン酸

がポリマーの重量に対して5重量部未満そしてさらに好ましくは2.5重量部未満の粒子材料を用いて達成されることが好ましい。これらの添加物レベルにおいて、性質の有利な改良を粒子材料による補強に帰することができる。

1ミクロン未満の少なくとも1つの寸法を有する粒子材料は、火炎加水分解(flame hydrolysis)により製造された高表面シリカのごとき本質的に球状の粒子であることができる。

重合過程で使用するための微粒子材料の適切さについての有用な指針は、相容性液体、特に重合過程において分散相を提供する液体中でのその分散性挙動である。液体中での相容性及び分散の程度は、“膨潤体積(swelling volume)”及び“沈降体積(settling volume)”として知られるパラメーターを測定することによって測定することができる。これは次の様に定義される。

膨潤体積を測定するため、10gのサンプルを、100mlの目盛付計量シリンダー中の選択された液体100ml中に加える。30分間平衡化せしめ

た後、シリンダー中の添加物の体積を測定する。これを膨潤体積と称する。特にその液体が重合における分散相として使用される場合、選択されたその液体中で20ml以上であることが望ましい。

沈降体積の測定においては、高剪断ミキサー（例えばシルバー ソン ミキサー）を用いて10gの添加物を100mlの選択された液体中に混合する。100mlの液体当り添加物が（その無機含量に基いて）1gとなるように希釈した後、この100mlの分散体を100mlの目盛付計量シリンダーに入れる。平衡に達した後、典型的には便利な期間、例えば18～24時間の後、沈降した添加物によって占められる体積を測定する。これを沈降体積と称し、これは10ml以上であるべきである。高分散性の添加物についてはこれは100ml（すなわち沈降が観察できない）であろう。

この様な高分散性の材料は、100mlの液体当り0.1gの添加物の希釈において試験を反復することによりさらに特徴付けることができる。最終生成物中の無機材料の存在を最少にするために重

又はポリマー分散剤、例えば英国特許No.1,095,031、No.1,095,932、No.1,373,531、No.1,403,794、及びNo.1,429,199に記載されているようなコポリマーを用いて、有機媒体中にコロイド状に分散され得る。

適当な分散安定性を与えるのに必要な分散剤の濃度は一般に重合性反応体の0.025～10重量%の範囲であるが、しかし選択される分散剤に依存して有意に異なる。親有機性層材料は重量基準に基いて効果的ではなく、一般に有意に有利な効果を与えるために0.25%以上が必要である。下限は得られる微細化の程度により大巾に決定され、そして微細化の程度を最大にすることが効果的に使用される一層低い濃度を可能にするようである。一層微細化されたヒュートシリカは重合性反応体の0.025重量%という低い濃度において安定性への有意な寄与を示す。分散剤の濃度を変えて、十分に重合した分散体の要求される粒子サイズを調節することができる。用いられる濃度が低くなるに従って、重合中に凝集することなく維持され

合中に存在する無機材料の量を最少にすることが有利であると予想されるかもしれないが、異方性メルト形成ポリマー中での少量の無機充填材、特に板状充填材の存在により生ずる予想外の有利な効果により、上記の不利益は少なくとも部分的には相殺されることが見出された。これらの系においては充填材が異方性メルトのメルトレオロジーを好都合な態様で変更し、機械的性質の幾つかの増強されたレベルが達成されるようである。すなわち、安定剤としてのそれらの効果を最大にしそして必要とされる量を最少にするために最大表面積を有する粒子材料を使用するのが有利であると予想されようが、達成される物理的及び機械的性質に基いて分散体を選択する場合、実際にはそうでないことが見出された。

非極性炭化水素中有機媒体中での層状物の分散は、メタノール、アセトン又はプロピレンカーボネートのごとき融解活性化剤の添加により、そして高剪断装置の使用により増加され得る。高表面積シリカは、シランカップリング剤の使用して、

得る粒子のサイズが大きくなる。成形粉末（平均サイズ50～1000ミクロン）として使用するのに適当な生成物は低濃度の添加物を用いて製造され得るが、より微細な粒子サイズの安定で凝集しない分散体が必要な場合には一層高い濃度が必要であろう。

その中に反応体が溶解し又は分散されそして反応のための伝熱媒体として作用する不活性有機溶剤は、反応体に対して非反応性であり、反応温度を実質的に超える沸点を有し、そして反応体の重合のために要求される条件に対して耐えるのに十分な熱安定性を有していなければならない。適当な材料にはテルフェニル類（terphenyls）、特に、"Santotherm"の商品名のもとに市販されている水素化されたテルフェニル類；73.5%のジフェニルオキシドと26.5%のジフェニルとの共融混合物（商標"Dowtherm A"のもとに市販されている）；商標"Therminol"FRのもとで市販されているもので代表される塩素化ビフェニルのとき種々にポリ塩素化されているポリフェニル；

ポリ芳香族エーテル及びその混合物、例えば、
400℃以上の範囲の沸点を有する、メタ及びパラ異性体の混合物からなるもの（その典型的な代表例は商標“Therminol”77のもとで市販されている）；及びパラフィン油が含まれる。パラフィン油は、少量の低沸点物質は許容されるが、その大部分が320℃以上の沸点を有する材料であるべきである。典型的なパラフィン油は、Castrolから商品名“Whitemer”及び“Paremmer”ホワイトオイルとして、Shellから商品名“Pallidex”として、そしてBurmahから商品名“Castrol”WOM 14として入手可能である。

この発明のポリマーは好ましくは、95重量%以上の粒子材料が1ミクロン未満、そして好ましくは0.1ミクロン未満の少なくとも1つの寸法を有するような微粒子材料を含んで成る分散助剤を用いる分散重合法により製造されるが、ポリマー組成の0.05～5重量%の範囲の濃度における低レベルの粒子の単なる存在が熔融粘度を低下せしめそして得られる機械的性質のレベルを改良する

ること由来すると信じられる。

さらに、分散法で製造される材料がより大きな分子量を有するとしても、分散法で製造される材料については300℃であるのに対して例えば340℃において重合する熔融法により製造された材料は、モルトプロセスのためにより困難であることが見出された。

この発明のポリマーは特に、該ポリマーが記載した粒子添加物の存在下で分散重合により製造される場合に達成され得る非常に高いレベルの機械的性質について顕著である。

11 GPa以上、そしてさらに好ましくは12 GPa以上の曲げ弾性率、及び200 MPa以上、そしてさらに好ましくは210 MPa以上の引張り強さを合わせ持つ組成物を製造することができる。この発明の他の観点において、この性質は200 MPa以上のそして好ましくは230 MPa以上の曲げ弾性強さとの組み合わせにおいて達成され得る。上記の値は、曲げ弾性率及び曲げ弾性強さについてはASTM D 790の方法を用いて、そして引張り

点において有利な効果を持ち得ることが見出された。従って本発明は、特定されたポリエステルと組成物に対して0.05～5重量%の微粒子材料との組成物を包含し、この微粒子材料は分散助剤として存在した結果として導入されたものであるか否かを問わない。

記載された分散重合法により製造される場合、この発明の生成物の特別の利点は、常用の熔融重合法により製造された同じ組成物と比べて、生成物の性質が有意に改良されていることである。匹配するサイクル時間を得るために同じ生成物の熔融重合を行うのに必要な温度よりも少なくとも20℃そして40℃まで又はそれより大きく低い温度において、分散生成物が重合され得ることが見出された。一層低温においてポリマーを生成するこの能力が、熔融法生成物に対して分散法生成物が利点を示す大きな理由であろう。例えば、分散法生成物の色は熔融法生成物に比べて白く、かなり良好である。これは、ポリマーの分解温度から非常に離れた温度において重合することができ

強さについてはASTM D 638の方法を用いて得られる。達成される曲げ弾性率の高いレベルは、ポリマー鎖中に高濃度の非線状成分、すなわちイソプタロイルユニットが存在するという観点から驚くべきことである。

卓越したレベルの物理的性質に加えて、この発明の組成物は非常に低下したレベルのフィブリル化を示す。フィブリル化は、熱互変性ポリマーから成形物品が形成される場合に問題となり得る。この問題は、成形された物品の表面から垂れ下がるストレイ・フィブリル(stray fibrils)の形をとり、そして狭い溝又はチャンネルを通して流れる場合のごとき剪断にかけられた場合に特定の配向を示す熱互変性ポリマー中の分子の強い傾向の結果である。

この発明の方法において使用するための反応体は、反応体の鎖延長オキシ-基がアセチル化された基として存在するモノマーから成ってもよく、あるいは未アセチル化ジオール及びヒドロキシ酸が重合に先立ってジ-酸の存在下でアセチル化さ

れてもよい。

この発明の生成物は高成能成形粉末として使用するため、又は高強力(tenacity)繊維に紡糸するために特に適当である。これらに関して、上昇した温度において最大の剛性を維持することが重要である。この発明の組成物は、かなり高レベルのヒドロキシ安息香酸を含有する点を除き類似する三成分系から得られるのと同等のレベルの剛性レベルを達成する。

次の例に言及しながらこの発明をさらに記載する。

例 1.

窒素入口、熱電対、蒸留器頂部に取りつけられたビグレックス(Vigreux)カラム(19cm)、コンデンサー及び受器並びにインペラーを装備された3ℓフランジ付反応器に、p-アセトキシ安息香酸(303.3g, 1.685モル)、イソフタル酸(245.2g, 1.477モル)、ヘイドロキノンジアセテート(286.6g, 1.477モル)、2,6-アセトキシナフトエ酸(10.8g,

分散体をこの温度にて80分間撹拌した。酢酸及び液体パラフィンの混合物(23g)が放出された。パッチを冷却しそして通過した。ポリマーケーヤを集め、ゲンクレン(Genklene)(Genkleneは商標である)、そしてこれを再び反復した(いくらかのClaytone 40はGenklene中に存在し、そしてこの段階でポリマーからデカントした)。2.0のメルトフローインデックス(MFI)(340℃にて5.0kgの負荷、1.18mmのダイ直径及び8mmの長さを用い、ASTM D 1238に従う)のクリーム変形球(30~180μm)から成るポリマー(533g, 95%)。このポリマーは320℃から400℃を超える温度にわたって液晶挙動を示した。

例 2.

N₂入口、熱電対、還流コンデンサー及びインペラーを有する3ℓフランジ付反応器にp-パラヒドロキシ安息香酸(234.9g, 1.70モル)、ヘイドロキノン(163.8g, 1.49モル)、2,6-ヒドロキシナフトエ酸(8.9g, 0.048

0.0468モル)、液体パラフィン(BDHから重GPRとして入手)(636g)、無水酢酸(20.4g, モノマーに対して2.4%)、酢酸カリウム(0.114g, 134ppm)及びBevaloid 6420(消泡剤として)(4.6g, モノマーに対して0.55%)を仕込んだ。"Bevaloid"は商標である。この混合物を、ゆるやかに撹拌し(100rpm)そしてN₂流を流しながら(300cc/分)45~50分間23℃に加熱し、この時点で酢酸の放出が始まった。室温にて液体パラフィン(214g)に分散された(撹拌により)Claytone 40(18.5g, 2.2%)(NL Chemicals社から得られる親有機性粘土;"Claytone"は商標である)を反応混合物に加え、次に撹拌スピードを500~650rpmに上げて伝熱媒体にモノマーメルトを分散せしめた。分散体の温度を60~70分間にわたり300℃に上昇せしめ、そして酢酸(266.2g, 95%)が放出された。パッチの温度が300℃に達した後、N₂流を1600cc/分に増加せしめ、そして

モル)、イソフタル酸(247.2g, 1.49モル)、無水酢酸カリウム(0.12g, 180ppm)及び無水酢酸(506.29g, 4.96モル)を仕込んだ。

この混合物をゆるやかな撹拌(60rpm)及びわずかなN₂流(60cc/分)を伴って還流加熱した(145℃)。還流にて100分間の後、還流コンデンサーを、蒸留器頂部、コンデンサー及び受器に取り付けられたビグレックスカラム(36cm)と取り替えた。反応温度を25分間にわたって170℃にし、21.0mlの酢酸を留出せしめた。次に、周囲液体パラフィン(BDH重GPR)(657g)、及びBevaloid 6420(6g)を加え、アセチル化されたモノマーの幾らかの沈殿が生じた。ゆるやかな撹拌(60rpm)及び窒素流(130cc/分)を伴って、混合物を240℃に40分間にわたって加熱し、蒸気ヘッド温度が120℃を超えた場合入熱を少なくした。240℃にて合計315gの酢酸蒸留物が集まった。周囲温度にて液体パラフィン(200g)中に分散(撹拌によ

る)されたClaytone 40 (18.8g)を反応混合物(240℃にて)に加え、そして攪拌機の速度を550rpmに増加してモノマーメルトを伝熱媒体に分散せしめた。窒素流(250~300cc/分)を伴って反応温度を45~60分間にわたって300℃に上昇せしめ、蒸気ヘッド温度が120℃を超えた場合入熱を少なくした(300℃に達した際、合計酢酸蒸留物は555gとなった)。

反応温度を105分間にわたり300℃に維持し、最初650cc/分の窒素流を30分間後に1000cc/分に増加し、そして300℃における最後の45分間にわたりさらに1500cc/分に増加した。反応中に進んだ全酢酸蒸留物は570gであった(いくらかの液体パラフィンも留出した)。

パッチを冷却し、そして伊通した。ポリマーをGenklene中で攪拌し、伊通し、アセトン中に再スラリー化し(Genklene中に存在するClaytone 40はアカントによりポリマーから分離した)、伊通し、そして乾燥した。

行った。成形温度は40℃であった。

次の表に結果を示す。

スパイラルフロー(注入圧力 1900 Psi,
注入速度 23)

温度	HBA(036), IA(032), HQ(032)	HAB(036), IA(0315), HQ(0315), HNA(001)
	スパイラル長さ	スパイラル長さ
340	45	78
330	32	57
320	20	44
310		25

スパイラル成形器具は、中央スプルーゲートから放射する平面スパイラルに形成された長方形チャンネル(厚さ2mm, 幅10mm, 長さ1000mm)の形状をしていた。

これらの結果が示すところによれば、三成分ポリマーが340℃において有するのと同じ加工性

MFI 1.5 (340℃にて2.5kg)の明クリーム状・黄色のポリマー(30-150 1/4mm、剪断)が得られた。(液体パラフィン伝熱媒体に対するアセチル化モノマーABA、ANA、HQDA及びIAの比率は、この反応において1:1w/wであった。)このポリマーは例1のポリマーと同じ液晶溶融挙動を示した。

例3.

例1の生成物の加工性を、同じ方法により製造されたがしかしオキシナフトエ成分をなんら含有しないサンプルと比較した。比較コポリエステルは0.36モルのp-アセトキシ安息香酸並びに0.32モルずつのヘイドロキノンジアセテート及びイソフタル酸から製造した。

加工性を評価するために使用した試験はスパイラルフロー試験であった。メルトを射出成形するためにアンカーワーク(Anker Werke)射出成形機(モデルA36)を使用した。表に示したメルト温度、116MPaのメルト圧力、23の注入速度設定及び15秒間の注入時間において注入を

をこの発明のポリマーは320℃において有する。加工性のこのゆとりは、これらのポリマーについて約350℃の温度において有意なポリマーの分解が始まると予想される場合に特に重要である。従って、この発明のポリマーは、これらが分解温度より十分に低い温度でメルト加工され得るために加工条件が正確に制御される必要がないという意味において、一層たくましいポリマーを提供する。すなわち、MFI試験において、3成分ポリマー及び4成分ポリマーの両方の射出生成物は、350℃を超える温度において褐色化することが観察される。

この発明のポリマーの改良された加工性はまた、材料が結晶化する温度(結晶化度の開始)のDSC試験、及びメルトの粘度の急激な上昇により示される、冷却の際にポリマーのメルトが硬化する温度によっても示される。次の表は、ポリマーの組成に対する“硬化”(setting up)温度の効果を比較する。

以下余白

再結晶化温度及び結晶化度に対するHNAの効果

組成	冷却の際の結晶化開始温度(℃) (DSC)	冷却の際の熔点の硬化温度(℃)
HBA(036), IA(032), HQ(032)	301	294
HBA(036), IA(0315), HQ(0315), HNA(001)	286-290	284
HBA(035), IA(0325), HQ(0325)	298	295
HBA(035), IA(032), HQ(032), HNA(001)	280	279

例 4.

後の表に示す組成を有する一連のポリマーを例1の方法に従って調製した。

ポリマーの上昇する温度に対する剛性の維持の程度をダイナミック・メカニカル分析により決定した。この明細書中に詳細に記載する結果は、デュポン990サーマルアナライザーによって制御されるデュポン981ダイナミック・メカニカルアナライザー(DMA)を用いて決定した。

被験組成物を、ASTM D 638 に従って引張強度を測定するのに適するテンシルバーに射出成形することにより試験サンプルを得た。狭くなる部分を除くテンシルバーの端のタブを切り落して試験片として使用した。

装置中で試験サンプルを成形した後、-120℃からサンプルの融点まで10℃/分でDMAをスキャンニングした。DMAにより記録されたシグナルは振動頻度 f (Hz)及び波長シグナル V (mV)であった。これらのシグナルは次の式によりヤング率 E' 及び損失弾性率 E'' に変換された。

$$E' = \frac{(4\pi^2 f^2 J - K)}{2W(\frac{L}{2} + D)^2} \frac{(L)^3}{(T)}$$

$$\tan \delta = \frac{CV}{f^2}$$

$$E'' = E' \tan \delta$$

式中、 W = サンプルの幅、

L = サンプルの長さ、

T = サンプルの厚さ、

である。 J, K, D 及び V は装置定数であって、装置の製造者の指示に従って決定された。180℃における標準化されたDMA剛性のものは180℃における剛性(E')を0℃における剛性で除してそれを δ で表わすことにより得られる。

DMAの追跡から記録される T_g は剛性の下降の開始の下及び上の追跡の部分の直線的 extrapolation により得られる。これらの2つの線の交点が T_g の測定値として採用される。

第 1 表

組 成				180℃における 標準化され たDMA剛性 (0℃に対する)	250℃にて24時 間アニールした 後の180℃にか ける標準化され たDMA剛性	T _g DMA ℃	DMA剛性が0℃ における剛性の 50%に低下す る温度	250℃にてア ニールした後の 結晶性(広角回 折による)	T _m DSC	T _g DSC
HBA	IA	HQ	HNA							
27.5	36.25	36.25	—	14.8	—	137	138	24.2	336	136
30	35	35	—	16.4	—	137	137	—	337	130
33.3	33.3	33.3	—	16.7	—	129	129	—	332	
35	32.5	32.5	—	15.5	—	127	128	—	334	
35	32	32	1	13.5	—	122	125	—	332	
36	32	32	—		26.9			17.3	334	127
36	31.5	31.5	1	14	19.6	124	124	12.6	324	125
40	30	30	—	15.2	24	118	124		335	
45	27.5	27.5	—	13.9	19.5	111	118	8.1	吸熱 exotherm	119
50	25	25	—	12.1	19.3	110	116	8.7	吸熱 exotherm	114
34.2	30.4	30.4	5	0	—	120	123		吸熱 exotherm	

この結果は、1モル多のヒドロキシナフトエ酸 (HNA) を含有しそして36モル多のヒドロキシ安息香酸 (HBA) を有するサンプルについての剛性の維持(%)は45%又は50%のヒドロキシ安息香酸を含有する三成分ポリマーと少なくとも同程度に良好であることを示している。これはまた、アニールされたサンプルについても同様である。アニールされたサンプル(250℃にて24時間)についての広角回折(wide angle diffraction)を用いる結晶性の測定値は、40~50%のHBAを含有する三成分系と比較して、1モル多HNA/36モル多HBA組合せについてより高い結晶性を示す。これは180℃において維持される剛性と関連する。

T_gはHBA含量の増加と共に低下する。

要約すると、これらの結果が示すところによれば、低レベルのHNAの存在により、比較的高価なHBA成分を実質的に一層多く有する三成分組成物から得られる剛性と同等の剛性をより高温度において有する組成物を得ることができるようになる。

例 5

前記の例において使用したオキシナフトイル成分に代る成分を含有する下記の組成物(モル%で示す)を例1に記載した重合法を適用することにより調製した。

組 成				融 点 (T _m ℃)	180℃における 標準化された 剛性 (%)
HBA	IA	HQ	第四成分		
37	31.5	31.5	なし	329	16
36	32	31	1,0-Bis B		
36	32	31	1,0-Bis A	317	12
36	32	30	2,0-m-HQ	310	
36	32	30	2,0-m-AP	305	

この表中に使用した略号は次の成分に対応する。

HBA	ヒドロキシ安息香酸
HQ	ヘイドロキノ
Bis B	ビス-フェノール B
Bis A	ビス-フェノール A
m-HQ	ヘイドロキノ
m-AP	メタアミノフェノール

例 6

例 1 の方法を用いて異なるメルトフローインデックスの多数の組成物を調製した。これらを評価して ASTM D 790 に従うこれら曲げ弾性率、及び ASTM D 638 に従う引張り強さを決定した。下記の操作条件を用いてアルブルグ・アルラウンダー (Arburg Allrounder) 220-90-350 射出成形機において試験サンプルを成形した。

温度 供給ゾーン 320℃, 検知ゾーン 330℃, ノズル 340℃

成形温度 40℃

スクリー速度 450 rpm

背 圧 500 bar (メルト)

射出時間 7 秒

保持時間 10 秒

冷却時間 20 秒

次の性質が得られた。

以下余白

MFI	曲げ弾性率	引張り強さ
340℃にて5kg	GPa	
4.2	12.7	221
2.5	13.0	232
2.1	13.0	242
0.8	13.3	237

特許出願人

インペリアル ケミカル インダストリーズ

バブリック リミティド カンパニー

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 石 田 敬

弁理士 福 本 稔

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.